论文

金红石 Hf 同位素激光原位多接收等离子体质谱 (LA-MC-ICP-MS) 测定

李杨^{①②}, 杨岳衡^{①*}, 焦淑娟^①, 吴福元^①, 杨进辉^①, 谢烈文^①, 黄超^①^① 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;^② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2015-09-05; 接受日期: 2015-12-20; 网络版发表日期: 2016-05-23

国家自然科学基金项目(批准号: 41130313, 41525012)资助

摘要 近 20 年来, 激光原位测定技术已广泛应用于锆石、斜锆石、钙钛锆石、异性石等 Hf 含量较高矿物的 Hf 同位素测定上, 但对于 Hf 含量较低(通常<100ppm)矿物的 Hf 同位素激光原位测定, 无论是技术研发还是实际应用, 均开展得较少. 本文利用配有 193nm 激光的 Neptune 多接收等离子体质谱(MC-ICP-MS), 在原位模式下对金红石进行了 Hf 同位素测定实验. 首先, 对国内 U-Pb 年龄参考金红石 JDX 进行了一系列 Hf 同位素测定实验, 确认其 Hf 同位素组成在空间上极为均匀, 溶液测定结果显示, JDX 的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 (0.281795 ± 0.000015) (2SD, $n=33$), $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 (0.000018 ± 0.000004) (2SD, $n=17$). 以 JDX 作为 Hf 同位素测定的内部标准, 对目前金红石微区 U-Pb 年龄其他标准参考物质 R10、Sugluk-4 和 PCA-S207 进行了 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值测定, 其结果与文献报道值一致. 因此, 对于低 Hf 含量(~50ppm)的金红石, 激光原位多接收等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)可以获得可靠的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值, 同时也表明本文所采用的分析方法是合适的. 运用上述建立的方法, 对华北克拉通西部孔兹岩带中不同地区超高温麻粒岩的金红石和锆石进行了 Hf 同位素测定, 结果表明该麻粒岩的变质演化历史比以前认为的要复杂得多.

关键词 金红石, Hf同位素, 激光原位, 多接收等离子体质谱, 孔兹岩

1 引言

金红石是一种广泛分布于火成岩、沉积岩和变质岩中的副矿物. 特别是在镁铁质变质岩中, 金红石的出现与许多特定的变质反应相关, 是绿片岩、榴辉岩

和麻粒岩等岩石的标志性矿物之一(Meinhold, 2010). 金红石一般具有较高的U含量, 可用以进行U-Pb定年, 是目前地质年代学研究的重要对象(Vry和Baker, 2006; Li等, 2011a; 李秋立等, 2013; Bracciali等, 2013). 此外, 金红石具有较为特殊的微量元素组成,

中文引用格式: 李杨, 杨岳衡, 焦淑娟, 吴福元, 杨进辉, 谢烈文, 黄超. 2016. 金红石 Hf 同位素激光原位多接收等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)测定. 中国科学: 地球科学, 46: 857–869. doi: 10.1360/N072015-00087

英文引用格式: Li Y, Yang Y H, Jiao S J, Wu F Y, Yang J H, Xie L W, Huang C. 2015. *In situ* determination of hafnium isotopes from rutile using LA-MC-ICP-MS. Science China Earth Sciences, 58: 2134–2144. doi: 10.1007/s11430-015-5215-2

尤其是Nb和Ta等高场强元素的重要载体,是沉积岩源区示踪的重要对象(Zack等, 2002, 2004b; Luvizotto等, 2009). 同时, 金红石Zr的含量与温度相关, 金红石的Zr温度计可为我们反演地质演化过程提供重要信息(Zack等, 2004a; Watson等, 2006; Cherniak等, 2007; Ferry和Watson, 2007; Tomkins等, 2007; Ewing等, 2013). 在这一基础上, 人们开始探索金红石Hf同位素测定的可能性(Choukroun等, 2005; Morisset等, 2014), 以期建立与锆石类似的金红石U-Pb年龄、微量元素、形成温度和Hf同位素组成示踪地质演化历史的研究体系(Ewing等, 2011). 更为重要的是, 含金红石的岩石还经常出现锆石. 这样, 金红石和锆石两矿物的U-Pb年龄、微量元素、形成温度和Hf同位素组成将为地质历史过程的精细刻画提供前所未有的重要信息(Ewing等, 2014).

但是, 相对目前较为成熟的锆石Hf同位素测定而言, 金红石Hf同位素的激光原位测定具有相当的挑战性. 主要原因有: 第一, 缺乏基体匹配的Hf同位素测定标准. 或者说, 现在还不能断定, 是否可以用锆石等矿物来做金红石Hf同位素测定的外部标准. 第二, 金红石Hf含量通常较低(一般<50ppm), 而低的Hf含量使得测定信号强度较低, 影响数据的质量. 另外值得注意的是, 金红石同样具有极低的Yb和Lu含量, 这一特点虽然使得我们难以获得准确的校正干扰系数, 却也暗示金红石可能无需进行Yb和Lu的干扰校正, 但是由低含量Yb和Lu引起的Hf同位素测试结果的不确定度究竟有多大, 目前尚无定论. 尽管部分国外学者目前已对这一问题进行了有益的探索和尝试, 并显示了这一技术潜在的应用价值, 但由于该方法的研发还处在初步发展阶段, 许多重要问题仍有待解决(Choukroun等, 2005; Aulbach等, 2008; Ewing等, 2011).

在这一背景下, 本文采用配有193nm激光的Neptune MC-ICP-MS仪器, 建立了金红石激光原位Hf同位素测定技术. 在研发出内部标准的基础上, 我们对目前原位微区U-Pb定年工作若干金红石标准进行了Hf同位素比值测定, 获得了与溶液一致的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 组成. 在此基础上, 我们对华北克拉通西部孔兹岩中的金红石进行了Hf同位素测定, 结合其微量元素和U-Pb年龄信息, 获得了一些新认识, 展示了金红石激光原位Hf同位素测定技术的应用前景.

2 金红石 U-Pb 参考标准物质简介

本文开展Hf同位素工作的金红石是国内外微区原位U-Pb年代学常用的参考物质. JDX是一颗5cm×5cm×2.5cm的自形金红石粗晶, 具体产地不明, 系中国科学院地质与地球物理研究所SIMS实验室研发的U-Pb年代学监测标样, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为(509±8)Ma (Li等, 2011a)(图1a). R10是一颗来自挪威南部Gjerstd地区的厘米级单颗粒金红石(Luvizotto等, 2009)(图1b). Sugluk-4是来自加拿大跨哈德逊造山带Ungava地区的麻粒岩相石英岩中的金红石, 颗粒大小在100~500μm之间, 呈红褐色半透明状, 晶体为自形-半自形结构(图1c) (Bracciali等, 2013). PCA-S207是来自加拿大Athabasca地区麻粒岩相副片麻岩中的金红石, 颗粒大小从数十微米到数百微米不等, 颜色从红褐至深褐色, 晶体主要为他形结构(图1d) (Bracciali等, 2013). 表1是这些金红石U-Pb参考标准物质的相关微量元素组成情况. 从该表可以看出, 金红石的Hf含量大多<50ppm, 且其Lu和Yb含量极低. 除R10金红石外, 目前还没有其他金红石Hf同位素的报道(Luvizotto等, 2009).

3 实验方法

金红石原位Hf同位素测定在中国科学院地质与地球物理研究所Neptune MC-ICP-MS和GeoLas Pro型193 nm准分子激光剥蚀系统上进行. 有关仪器的基本情况详见文献Wu等(2006)和谢烈文等(2008).

本文金红石激光原位Hf同位素测定的样品制备类似于锆石Hf同位素激光分析, 将待测定的天然金红石颗粒用双面胶粘在载玻片上, 放上PVC环, 将环氧树脂和固化剂进行充分混合后注入PVC环中, 待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离, 并对其进行抛光, 直到样品露出一个光滑的平面. 样品测试之前用稀硝酸超声清洗待测靶, 用酒精轻擦样品表面, 以除去可能的污染.

激光金红石Hf同位素分析与激光测定锆石(斜锆石)Hf同位素分析非常相似(Wu等, 2006; 谢烈文等, 2008), 典型仪器参数和法拉第杯结构见表2. 激光剥蚀的斑束直径为60、90、120和160μm, 频率为20Hz, 采样方式为单点剥蚀. 以He作为剥蚀物质的载气,

图1 金红石参考标准物质 JDX、R10、Sugluk-4 和 PCA-S207 背散射照片

表1 金红石 U-Pb 参考标准物质的相关微量元素(单位: ppm)

	JDX ^{a)}	R10 ^{b)}	Sugluk-4 ^{c)}	PCA-S207 ^{c)}
Zr	308	778	836	977
Nb	337	2659	1461	1265
Yb	0.015			
Lu	0.0064	0.041		
Hf	50	38	51	37
Ta	64	480	105	46
W		108	221	18
Pb	0.52	0.081	16	8
Th	0.005	<0.004		
U	1.1	44.1	59.5	22.8

a) 本文数据; b) Luvizotto等(2009); c) Bracciali等(2013)

将激光剥蚀的物质送入Neptune MC-ICP-MS进行Hf同位素测定。

3.1 溶液测定

金红石溶液测试主要包括样品溶解、化学分离和质谱测试。准确称量约50mg金红石粉末至容积为10mL高压溶样弹中,加适量的¹⁷⁶Lu-¹⁸⁰Hf稀释剂和HF-HNO₃-HClO₄ (2mL-1mL-0.1mL),然后放入烘箱加热至190℃保温7天,冷却后置于电热板上赶尽HF和HClO₄,最后加入5mL 3mol/L HCl在电热板上

100℃保温12h,准备化学分离。Lu和Hf分离是通过Ln树脂完成,首先用3mol/L HCl淋洗基体元素和轻-中稀土元素,用4mol/L HCl淋洗并接收Lu,用6mol/L HCl淋洗以除去残余Yb和Lu,然后用4mol/L HCl+0.5% H₂O₂淋洗Ti,直至淋洗液无色,最后用2mol/L HF淋洗并接收Hf、Lu和Hf组分待蒸干后用2% HNO₃提取至离心管待测。有关化学分离与质谱测试详细过程参见文献Yang等(2010)。

实际样品测试前,我们用200ppb Alfa Hf标准溶液调试Neptune MC-ICP-MS获得最佳的信号强度和平顶峰,然后用50ppb的JMC475标准溶液来检测仪器测试结果的准确性和稳定性。如图2所示,我们15次测定的加权平均值为(0.282172±0.000029) (2SD, n=15),该测定值与文献报道的结果在误差范围内一致(Nowell等, 1998)。

3.2 激光测定

3.2.1 JDX 金红石 Hf 同位素均匀性检验

尽管国内外同行已经研发了一些金红石U-Pb年代学标准参考物质(Luvizotto等, 2009; Li等, 2011a; Bracciali等, 2013),但是到目前为止,还没有大家公认的金红石Hf同位素标准物质。除了R10金红石外,也没有其他金红石的Hf同位素报道(Luvizotto等, 2009)。

表 2 典型的仪器参数和法拉第杯结构

Neptune MC-ICP-MS					激光剥蚀系统			
RF功率	1250W				仪器型号	GeoLas Pro		
冷却气流量	16L/min				激光波长	UV 193nm		
辅助气流量	0.8L/min				能量密度	12J/cm ²		
提取电压	-2000V				束斑大小(μm)	60、90、120、160		
聚焦电压	-645V				激光频率	20Hz		
分辨率	~400				载气流量	0.83L/min		
采样模式(溶液)	9 blocks of 10 cycles							
采样模式(激光)	1 block of 200 cycles							
积分时间	4.194s (溶液) 或 0.262s (激光)							
Hf杯结构								
法拉第杯	L4	L3	L2	L1	Center	H1	H2	H3
质量数	172	173	175	176	177	178	179	180
同位素	Yb	Yb	Lu	Hf+Yb+Lu	Hf	Hf	Hf	Hf

图 2 50 ppb 的 JMC475 Hf 标准溶液监测仪器稳定性
灰色线段为加权平均值

本文首先对我所离子探针实验室的U-Pb年代学标准物质JDX进行其Lu-Hf同位素组成的溶液定值. 如图3所示, 在不同时间段, 我们对12份JDX颗粒进行了多次重复Lu、Hf含量和Hf同位素比值测定实验. JDX的Hf含量(50.1±0.7)ppm (2SD, n=17), Lu含量(0.0064±0.0014)ppm (2SD, n=17), ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf=(0.000018±0.000004) (2SD, n=17), ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf=(0.281795±0.000015) (2SD, n=33).

用溶液法获得了准确的JDX的Hf同位素组成后, 我们把JDX金红石作为实验室的内部标准进行了长期的激光实验测试. 如图4所示, JDX的¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf和

¹⁷⁷Hf/¹⁷⁹Hf比值(未作分馏校正)的长期测试值具有非常窄的变化范围, 表明JDX用来作实验室的Hf同位素内部标准是比较合适的. Li等(2011a)用二次离子探针针对JDX的U-Pb体系进行过研究, 发现具有轻微的不谐和, 因此通常作为SIMS金红石U-Pb定年的监控标样. 但是通过本次研究, 发现JDX的Hf含量足够高, 多份溶液分析表明, 其¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf具有很好的一致性, 因此, 我们把JDX作为金红石激光原位Hf同位素的实验室内部标准参考物质.

3.2.2 同质异位素干扰校正

激光原位Hf同位素测定过程中, Hf的干扰主要来自于Yb和Lu, 通常采用监控无干扰的¹⁷³Yb和¹⁷⁵Lu来扣除¹⁷⁶Yb和¹⁷⁶Lu对¹⁷⁶Hf的干扰(Thirlwall和Walder, 1995; Thirlwall和Anczkiewicz, 2004; Wu等, 2006; Yuan等, 2008; Hu等, 2012). 如前所述, 一方面, 因为金红石的Yb和Lu含量极低, 在实际测试过程中可以忽略这些干扰; 另一方面, 考虑到金红石的低Hf含量, 尽管金红石的Yb和Lu含量极低, 我们仍然需要扣除Yb和Lu干扰. 因此, 本次研究工作将比较两者的差异, 评估低含量Yb和Lu对金红石Hf同位素测试结果的影响.

如果进行Yb和Lu的干扰校正, 其原理与锆石Hf同位素测定大致相同(式(1)):

图3 金红石 JDX 不同时期 Lu-Hf 同位素溶液测试结果

(a) 1~6 份未加稀释剂测定 Hf 同位素组成, 7~12 份加入稀释剂同时获得 Lu、Hf 含量和 Hf 同位素组成; (b) 同位素稀释法获得 JDX 的 Lu-Hf 同位素组成

图4 JDX 参考物质均匀性检验

$$^{176}\text{Hf} = ^{176}\text{M} - [^{175}\text{Lu}_m \times (^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_i (\text{M}_{176}/\text{M}_{175})^{\beta_{\text{Yb}}} + ^{172}\text{Yb}_m \times (^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb})_i (\text{M}_{176}/\text{M}_{172})^{\beta_{\text{Yb}}}] \quad (1)$$

质量歧视校正使用指数法则, Hf 的质量歧视因子 β_{Hf} 根据 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.7325$ 计算. 对于锆石, β_{Yb} 利用测定的 ^{172}Yb 和 ^{173}Yb , 根据 $^{172}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}=1.35272$ 来计算, 同时因为无法单独计算 β_{Lu} , 故用 β_{Yb} 来代替 β_{Lu} . 对于金红石, 由于 Yb 的含量很低, 无法根据测量 ^{172}Yb 和 ^{173}Yb 来计算 β_{Yb} , 所以我们采用 β_{Hf} 来代替 β_{Yb} 和 β_{Lu} .

如果不进行 Yb 和 Lu 的干扰校正, 则所有 176 质量数接收的信号都认为是 ^{176}Hf 的信号. 以 JDX 和 R10 的 15 次测试结果为例, 将两种方法的数据结果进行对比, 结果如图 5 所示: JDX 不扣除干扰的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 $(0.28204 \pm 0.00019)(2\text{SD})$, 而进行干扰扣除的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 $(0.28180 \pm 0.00013)(2\text{SD})$; R10 不扣除干扰的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 $(0.28262 \pm 0.00057)(2\text{SD})$, 而进行干扰扣除的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 $(0.28219 \pm 0.00016)(2\text{SD})$. 显然, 进行干扰扣除的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 结果的准确度和精密度都要好于不进行干扰扣除的结果. 这一认识也可以从图 6 来得到进一步的证明. 本文研究的 4 个金红石参考物质和锆石标准 (Mud Tank 和 GJ-1), 尽管金红石的 Yb 和 Lu 含量低, 但是同一样品有差别, 不同的样品也有差别. 有的金红石样品 Yb 和 Lu 的量甚至和锆石 Mud Tank 的 Yb 和 Lu 的量相当, 证实了进行干扰扣除的必要性. 因此, 在我们后续的金红石 Hf 同位素测试过程中都进行了干扰扣除.

3.2.3 基体效应

与溶液 Hf 同位素测试不同, 激光原位测定 Hf 同位素通常需要基体匹配的标准矿物作为标准来监控仪器. 相对目前较为成熟的激光原位锆石 Hf 同位素测定而言, 金红石 Hf 同位素的激光原位测定具有相当的困难性. 其主要原因之一就是缺乏基体匹配的

图5 干扰不扣除和干扰扣除的 JDX 和 R10 的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 结果比较 图6 金红石标准物质(JDX、R10、PCA-S207 和 Sugluk-4)与锆石标准(Mud Tank 和 GJ-1)的 ^{176}Hf 质量数的信号强度比

^{176}Hf 的干扰主要来自 ^{176}Yb , 个别金红石样品的 ^{176}Yb 干扰可以与锆石标准 Mud Tank 相当, 说明干扰扣除的必要性

Hf同位素测定标准物质或标准矿物, 或者说, 现在还不能断定, 是否可以用广泛使用的锆石标准矿物(如 91500、GJ-1和Mud Tank等)来做金红石Hf同位素测定的外部标准(Choukroun等, 2005; Ewing等, 2011)。

首先, 进行相关实验来检验锆石是否能够替代金红石作标准参考物质。在相同的仪器参数条件下, 以锆石Mud Tank为标准, 同时进行锆石和金红石的Hf同位素测定实验。如图7所示, 尽管标准锆石GJ-1能够获得可靠的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值(图7a), 但是JDX金红石获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 与其溶液值存在明显的系统偏差(图7b)。这说明, 不能采用标准锆石作为金红石激光原位Hf同位素测定的标准。具体原因可能是两个方面, 一是锆石和金红石的组成完全不一样, 导致激光

剥蚀和质谱测试中仪器分馏行为差异; 二是锆石Hf含量较高, 通常为上千百万分比浓度(ppm), 而金红石Hf含量只有几十到上百百万分比浓度(ppm), 使得我们很难用相同的激光参数来进行锆石和金红石的Hf同位素测定。在本文后续工作中, 我们一直使用JDX作为实验室的金红石内部工作标准, 开展相关工作。

4 结果与讨论

4.1 金红石 U-Pb 标准物质的 Hf 同位素组成

R10是一颗来自挪威南部Gjerstø地区的厘米级单颗粒金红石, Luvizotto等(2009)用ID-MC-ICP-MS测量过其Hf含量为 (37.4 ± 0.4) ppm(边部)和 (38.9 ± 0.4) ppm

图7 标准锆石和金红石的激光原位 Hf 同位素测定的基体效应

(核部), 相应的Lu含量分别为 (0.0513 ± 0.0005) ppm (边部)和 (0.0300 ± 0.0100) ppm (核部), 其 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值分别为 (0.282178 ± 0.000009) (边部)和 (0.282178 ± 0.000012) (核部). 本次测试为 $1.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ R10碎片 (图1b). 在 $160\mu\text{m}$ 束斑下, 我们42次分析的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 加权平均结果为 (0.282157 ± 0.000204) (2SD, $n=42$), 与Luvizotto等(2009)用同位素稀释法获得的 (0.282178 ± 0.000012) 在误差范围内一致 (图8), Ewing等(2011)用 $233\mu\text{m}$ 激光束斑的测定结果为 (0.282199 ± 0.000280) (2SD, $n=3$).

Sugluk-4是来自加拿大哈德逊造山带Ungava地区的麻粒岩相石英岩中的金红石 (图1c), 颗粒大小在 $100\sim 500\mu\text{m}$ 之间, 呈红褐色半透明状, 晶体为自形-半自形结构. Bracciali等(2013)测定该金红石的Hf含量从 $36\sim 67\text{ppm}$, 平均约为 51ppm . PCA-S207是来自加拿大Athabasca地区麻粒岩相副片麻岩中的金红石 (图1d), 颗粒大小从数十微米到数百微米不等, 颜色从红褐至深褐色, 晶体主要为他形结构. 该金红石的Hf含量从 $20\sim 60\text{ppm}$ 不等, 平均约为 37ppm (Bracciali等, 2013). 两者的LA-MC-ICP-MS U-Pb年龄分别为 (1719 ± 14) 和 $(1865 \pm 7.5)\text{Ma}$, 目前还没有Hf同位素数据的报道. 在 $160\mu\text{m}$ 束斑下, 我们对Sugluk-4和PCA-S207的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 进行了15次分析, 结果分别为 (0.281172 ± 0.000107) (2SD)和 (0.281246 ± 0.000146) (2SD) (图8, 表3).

Bracciali等(2013)曾对金红石R10、Sugluk-4和PCA-S207进行过U-Pb定年工作的测试, 指出R10并不适合做U-Pb定年的参考物质, 而后两者分别可以作为金红石U-Pb定年的第一和第二参考物质 (Sugluk-4

图8 金红石标准 R10, Sugluk-4 和 PCA-S207 的激光测定 Lu-Hf 同位素结果

的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的重现性要略好于PCA-S207). 由微量元素可知, 金红石Sugluk-4的平均Hf含量比PCA-S207更高, 且具有更狭窄的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值变化范围, 似乎更适合做Hf同位素标样. 由此看来, 金红石Sugluk-4既能作U-Pb定年标样, 又能够作Hf同位素测定的标样. 但是由于本次测试矿物颗粒有限, 采集的数据较少, 其作为Hf同位素测定标样的可能性还需更多的工作来加以证实.

4.2 激光原位如何准确获得金红石的 Hf 同位素组成

由于金红石的Hf含量较低 ($\sim 50\text{ppm}$), 因此在激光剥蚀进样时的Hf信号强度比较弱, 但是究竟Hf信

表 3 金红石 U-Pb 年龄参考物质 Lu-Hf 同位素组成

样品名	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	2SD	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	2SD	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2SD(n =测试次数)	方法	资料来源
JDX			0.000018	0.000004	0.281795	0.000015(n =33)	溶液	本文数据
JDX	0.000200	0.000150	0.000009	0.000010	0.281796	0.000187(n =89)	激光	本文数据
R10			0.000029	0.000012	0.282199	0.000280(n =3)	激光	Ewing等(2011)
R10					0.282178	0.000012(n =2)	溶液	Luvizotto等(2009)
R10	0.000379	0.000480	0.000026	0.000081	0.282157	0.000204(n =42)	激光	本文数据
Sugluk-4	0.000080	0.000392	0.000003	0.000016	0.281172	0.000107(n =15)	激光	本文数据
PCA-S207	0.000647	0.001668	0.000019	0.000049	0.281246	0.000146(n =15)	激光	本文数据

号低到什么程度会导致仪器无法准确测量, 我们还不得而知, 也没有任何有关这方面的报道. 基于此, 我们利用不同浓度的JMC475国际标准溶液(50、25、10、5、2.5和1ppb), 在与激光剥蚀相同的数据采集条件下, 用溶液进样方法来模拟激光进样, 结果如图9b所示, 随着溶液浓度逐渐降低, Hf的信号强度也逐渐降低, 当 ^{176}Hf 的信号强度降低到大约10mV的时候所测的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值明显地偏离了真实值, 这可能是由于信号太弱, 以至于已经接近法拉第杯的检测极限所造成, 这也可以从我们激光测试实验中得到较好的印证(图9a). 由此, 我们认为, 如果 ^{176}Hf 的信号强度低于10mV, 所测的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值会偏离真实值. 为了能够获得可靠的数据, 激光金红石Hf同位素测定过程中, ^{176}Hf 的信号强度至少大于10mV. 在实际样品测试中, 我们可以通过改变激光束斑的大小

来满足这一条件.

关于激光测定对金红石Hf含量的要求, 我们可以用图10来加以说明, 将我们前面测定的金红石数据总结发现, 不同Hf含量金红石在不同激光束斑直径下获得的数据精度不同. 样品中Hf含量越高, 激光剥蚀束斑直径越大, 所获得的信号越强, 所获得 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的精度越高. 如果假设讨论地质问题所要求的误差为 $\pm 3.5\epsilon$ 单位, 它所对应的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值误差为0.0001. 对50ppm Hf含量的金红石, 我们使用150 μm 束斑, 获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值误差为0.0002, 而对于大于100ppm Hf含量金红石, 使用150 μm 的束斑, 获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值误差都会好于0.0001. 可以相信, 随着技术的发展, 未来激光测定对Hf含量的要求还会有所降低. 因此, 对于大多数金红石样品而言(Hf含量~50ppm), 目前的技术完全可以获得所

图 9 激光原位准确获得金红石 Hf 同位素的合适实验条件

图10 激光原位测定金红石 Hf 同位素的数据精度与激光参数选择及金红石 Hf 含量之间关系

要求的数据, 这在下面的应用实例中得到了证明。

5 应用实例

位于华北克拉通西部的孔兹岩带是一套主要由

长英质副片麻岩、夕线石榴斜长(钾长或二长)片麻岩、长石石英岩、大理岩以及钙硅酸岩等组成的麻粒岩相变沉积岩(即孔兹岩系)夹少量基性麻粒岩(卢良兆等, 1992, 1996; Zhao等, 1999, 2005). 该带近东西向展布, 长约1000km, 自西向东划分为贺兰山-千里山、乌拉山-大青山和集宁-凉城-丰镇三个亚带(图11). 一般认为, 它是由北部的阴山陆块和南部的鄂尔多斯陆块于约1.95 Ga时碰撞而成(赵国春等, 2002; 赵国春, 2009; Zhao等, 2005), 其沉积时代约为1.95~2.00Ga (Xia等, 2006, 2008; Wan等, 2006, 2009). 根据锆石U-Pb定年, 这些孔兹岩系一般保留了1.97~1.94和1.87~1.82Ga两期变质作用(Yin等, 2009, 2011; Zhao等, 2010; Li等, 2011b; 董春艳等, 2012; Ma等, 2012; Liu等, 2013; Jiao等, 2013). 目前的研究显示, 1.97~1.94Ga变质可能与阴山-鄂尔多斯块体的碰撞有关, 而1.87~1.82Ga的变质作用可能与华北克拉通东西陆块的拼合有关或代表了造山后的伸展事件(Zhao等, 2005, 2012; Jiao等, 2013; Peng等, 2014). 此外, 本区还发育1.92~1.91Ga的超高温麻粒岩, 推测可能与地幔岩浆的注入加热有关(Santosh等, 2007, 2009;

图11 华北克拉通构造区域划分图(a)和西部板块内部孔兹岩带的地质单元简图(b)

据 Dan 等(2012)修改

Guo等, 2012).

我们对上述孔兹岩带中大青山和集宁地区的麻粒岩进行了系统采样, 并分离出其中的金红石和锆石

石进行U-Pb年龄与Hf同位素测定(表4, 图12). 研究表明, 这两地的麻粒岩都经历了高温甚至超高温变质作用, 部分样品发育假蓝宝石(Jiao和Guo, 2011;

表 4 华北克拉通西部陆块的孔兹岩带中锆石和金红石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素组成

样品名	矿物	年龄(Ma)	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2SE(n =测试次数)	$\epsilon_{\text{Hf}}(1780)$	2σ	方法
大青山-东坡地区									
09DP14	锆石	1842 $\pm$ 8	0.00067	0.000021	0.281474	0.000009 (n =16)	-6.28	0.45	激光
	金红石	1734 $\pm$ 11	0.00000	0.000000	0.281531	0.000014 (n =15)	-4.23	0.70	激光
	金红石				0.281539	0.000003 (n =7)			溶液
08JDP05	金红石		0.00029	0.000001	0.281560	0.000036 (n =4)	-3.20	1.30	激光
	金红石				0.281555	0.000005 (n =2)			溶液
08JDP06	金红石		0.00070	0.000004	0.281541	0.000047 (n =2)	-3.88	1.68	激光
	金红石				0.281554	0.000010 (n =2)			溶液
集宁-土贵乌拉地区									
09TGS11	锆石	1843 $\pm$ 8	0.00081	0.000023	0.281484	0.000008 (n =16)	-5.93	0.50	激光
	金红石	1780 $\pm$ 6	0.00011	0.000003	0.281593	0.000015 (n =15)	-2.03	0.60	激光
	金红石				0.281591	0.000011 (n =4)			溶液
09TGS38	锆石	1944 $\pm$ 8	0.00068	0.000020	0.281580	0.000010 (n =16)	-2.51	0.65	激光
	金红石	1783 $\pm$ 5	0.00003	0.000002	0.281598	0.000012 (n =15)	-1.85	0.48	激光
	金红石				0.281605	0.000008 (n =7)			溶液
08TG13	金红石		0.00001	0.000001	0.281600	0.000014 (n =15)	-1.78	0.55	激光
	金红石				0.281602	0.000009 (n =4)			溶液
08TPS01	金红石		0.00003	0.000000	0.281597	0.000012 (n =15)	-1.89	0.48	激光
	金红石				0.281597	0.000015 (n =4)			溶液

图 12 华北克拉通西部板块内部孔兹岩带的锆石和金红石的 U-Pb 年龄结果

Jiao等, 2011). 为验证金红石Hf同位素激光原位测定结果的可靠性, 对所有金红石样品均进行了溶液测定, 其结果与激光测定值一致, 表明本文的测试结果是可信的.

从总体情况来看, 该区金红石具有相对均一的Hf同位素组成(图13), 这与锆石的情况有所不同. 但是另一方面, 这些金红石又具有非常低的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 比值, 明显低于锆石. 这表明金红石在Lu-Hf同位素体系封闭时, 富含重稀土的石榴石应该发生过大批量的结晶.

从不同地点来看, 大青山地区3件样品的金红石给出了几乎一致的Hf组成. 但尤以值得指出的是, 09DP14样品即夕线石榴片麻岩中金红石给出的Pb-Pb年龄为 $(1734\pm 11)\text{Ma}$. 该年龄明显低于锆石的U-Pb年龄 $(1841.5\pm 8.2)\text{Ma}$, 表明金红石的U-Pb体系封闭温度低于锆石. 如果将时间统一归并到1780Ma, 我们则发现锆石和金红石的Hf同位素组成在误差范围内并不重合.

对东部的集宁地区, 我们采集了4件样品以供研究. 同大青山地区类似, 4件样品金红石的Hf同位素组成也极为均匀, 但比值略高于大青山地区. 值得注意的是, 同样为夕线石榴片麻岩的09TGS11和09TGS38样品中的金红石给出一致的Pb-Pb年龄($\sim 1780\text{Ma}$), 但该2件样品的锆石却分别给出 (1843.3 ± 7.6) 和 $(1944.3\pm$

$7.8)\text{Ma}$ 的Pb-Pb年龄. 09TGS38样品的锆石具有1.94 Ga的变质年龄, 且锆石和金红石具有几乎一致的Hf同位素组成, 表明金红石Hf同位素体系没有遭受后期变质事件的干扰, 其原始的Hf同位素特征被保留了下来. 而对于09TGS11样品, 其金红石的Hf同位素比值明显高于锆石, 因此我们推测金红石在结晶时具有不同于锆石的Hf元素来源.

但如果将目前已发表的资料一并考虑(图13), 我们发现, 时间较老的1.92Ga左右超高温麻粒岩的锆石与金红石的Hf同位素组成基本一致, 而年龄相对年轻的麻粒岩中, 锆石与金红石的Hf同位素体系存在明显差别. 因此, 从Lu-Hf同位素体系来看, 华北克拉通西部孔兹岩带中的麻粒岩具有复杂的演化历史, 值得进一步深入研究.

6 结论

对目前金红石微区U-Pb定年标准物质JDX、R10、Sugluk-4和PCA-S207进行了 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 测定, 与溶液或文献报道值一致. 这表明, 对于低Hf含量($\sim 50\text{ppm}$)的金红石, 采用我们建立的方法可以获得可靠的、有意义的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值. 但测试过程中, 基体匹配的金红石参考标准必不可少, 也即锆石等其他矿物不能用来作为金红石Hf同位素激光原位测定的参考物质. 激光原位技术准确获得金红石Hf同位素的关键在于 ^{176}Hf 的信号强度至少大于10mV, 因而需要较大的剥蚀束斑直径. 运用上述建立的方法, 本文对华北克拉通西部孔兹岩带不同地区麻粒岩中的金红石和锆石进行了Hf同位素测定, 结果表明这些麻粒岩经历过复杂的变质演化历史.

致谢 中国科学院地质与地球物理研究所李秋立研究员和英国地质调查局Laura Bracciali博士提供了金红石U-Pb年龄标准物质, 北京大学许成教授提供了Lu稀释剂, 审稿专家对文稿提出了很好的修改意见, 在此一并致以诚挚的谢意.

参考文献

董春艳, 万渝生, 徐仲元, 刘敦一, 杨振升, 马铭株, 颜炳强. 2012. 华北克拉通大青山地区古元古代晚期孔兹岩系: 锆石SHRIMP U-Pb定年. 中国科学: 地球科学, 42: 1851–1862

图13 华北克拉通西部板块内部孔兹岩带的锆石和金红石Lu-Hf同位素组成

锆石(蓝色菱形)资料据 Santosh 等(2009)和 Yang 等(2014)

- 李秋立, 杨亚楠, 石永红, 林伟. 2013. 榴辉岩中金红石U-Pb定年: 对大陆碰撞造山带形成和演化的制约. 科学通报, 58: 2279–2284
- 卢良兆, 靳是琴, 徐学纯, 刘福来. 1992. 内蒙古东南部早前寒武纪孔兹岩系成因及其含矿性. 长春: 吉林科学技术出版社
- 卢良兆, 徐学纯, 刘福来. 1996. 中国北方早前寒武纪孔兹岩系. 长春: 长春出版社
- 谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 孙金凤, 吴福元. 2008. 斜锆石/锆石U-Pb和Lu-Hf同位素以及微量元素成分的同时原位测定. 科学通报, 53: 220–228
- 赵国春. 2009. 华北克拉通基底主要构造单元变质作用演化及其若干问题讨论. 岩石学报, 25: 1772–1792
- 赵国春, 孙敏, Wilde S A. 2002. 华北克拉通基底构造单元特征及早元古代拼合. 中国科学 D辑: 地球科学, 32: 538–549
- Aulbach S, O'Reilly S Y, Griffin W L, Pearson N J. 2008. Subcontinental lithospheric mantle origin of high niobium/tantalum ratios in eclogites. Nat Geosci, 1: 468–472
- Bracciali L, Parrish R R, Horstwood M S A, Condon D J, Najman Y. 2013. U-Pb LA-(MC)-ICP-MS dating of rutile: New reference materials and applications to sedimentary provenance. Chem Geol, 347: 82–101
- Cherniak D J, Manchester J, Watson E B. 2007. Zr and Hf diffusion in rutile. Earth Planet Sci Lett, 261: 267–279
- Choukroun M, O'Reilly S Y, Griffin W L, Pearson N J, Dawson J B. 2005. Hf isotopes of MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) rutile trace metasomatic processes in the lithospheric mantle. Geology, 33: 45–48
- Dan W, Li X H, Guo J H, Liu Y, Wang X C. 2012. Integrated *in situ* zircon U-Pb age and Hf-O isotopes for the Helanshan khondalites in North China Craton: Juvenile crustal materials deposited in active or passive continental margin? Precambrian Res, 222–223: 143–158
- Ewing T A, Rubatto D, Eggins S M, Hermann J. 2011. *In situ* measurement of hafnium isotopes in rutile by LA-MC-ICPMS: Protocol and applications. Chem Geol, 281: 72–82
- Ewing T A, Hermann J, Rubatto D. 2013. The robustness of the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon thermometers during high-temperature metamorphism (Ivrea-Verbano Zone, northern Italy). Contrib Mineral Petrol, 165: 757–779
- Ewing T A, Rubatto D, Hermann J. 2014. Hafnium isotopes and Zr/Hf of rutile and zircon from lower crustal metapelites (Ivrea-Verbano Zone, Italy): Implications for chemical differentiation of the crust. Earth Planet Sci Lett, 389: 106–118
- Ferry J M, Watson E B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. Contrib Mineral Petrol, 154: 429–437
- Guo J H, Peng P, Chen Y, Jiao S J, Windley B F. 2012. UHT sapphirine granulite metamorphism at 1.93–1.92 Ga caused by gabbro-norite intrusions: Implications for tectonic evolution of the northern margin of the North China Craton. Precambrian Res, 222–223: 124–142
- Hu Z C, Liu Y S, Gao S, Liu W G, Zhang W, Tong X R, Lin L, Zong K Q, Li M, Chen H H, Zhou L, Yang L. 2012. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. J Anal Atom Spectrom, 27: 1391–1399
- Jiao S J, Guo J H. 2011. Application of the two-feldspar geothermometer to ultrahigh-temperature (UHT) rocks in the Khondalite belt, North China craton and its implications. Am Mineral, 96: 250–260
- Jiao S J, Guo J H, Mao Q, Zhao R F. 2011. Application of Zr-in-rutile thermometry: A case study from ultrahigh-temperature granulites of the Khondalite belt, North China Craton. Contrib Mineral Petrol, 162: 379–393
- Jiao S J, Guo J H, Harley S L, Peng P. 2013. Geochronology and trace element geochemistry of zircon, monazite and garnet from the garnetite and/or associated other high-grade rocks: Implications for Palaeoproterozoic tectonothermal evolution of the Khondalite Belt, North China Craton. Precambrian Res, 237: 78–100
- Li Q L, Lin W, Su W, Li X H, Shi Y H, Liu Y, Tang G Q. 2011a. SIMS U-Pb rutile age of low-temperature eclogites from southwestern Chinese Tianshan, NW China. Lithos, 122: 76–86
- Li X P, Yang Z Y, Zhao G C, Grapes R, Guo J H. 2011b. Geochronology of khondalite-series rocks of the Jining Complex: Confirmation of depositional age and tectonometamorphic evolution of the North China Craton. Int Geol Rev, 53: 1194–1211
- Liu S J, Dong C Y, Xu Z Y, Santosh M, Ma M Z, Xie H Q, Liu D Y, Wan Y S. 2013. Palaeoproterozoic episodic magmatism and high-grade metamorphism in the North China Craton: Evidence from SHRIMP zircon dating of magmatic suites in the Daqingshan area. Geol J, 48: 429–455
- Luvizotto G L, Zack T, Meyer H P, Ludwig T, Triebold S, Kronz A, Munker C, Stockli D F, Prowatke S, Klemme S, Jacob D E, von Eynatten H. 2009. Rutile crystals as potential trace element and isotope mineral standards for microanalysis. Chem Geol, 261: 346–369
- Ma M Z, Wan Y S, Santosh M, Xu Z Y, Xie H Q, Dong C Y, Liu D Y, Guo C L. 2012. Decoding multiple tectonothermal events in zircons from single rock samples: SHRIMP zircon U-Pb data from the late Neoproterozoic rocks of Daqingshan, North China Craton. Gondwana Res, 22: 810–827
- Meinhold G. 2010. Rutile and its applications in earth sciences. Earth-Sci Rev, 102: 1–28
- Morisset C E, Scoates J S, Weis D, Rahier A. 2014. Methodology and application of hafnium isotopes in ilmenite and rutile by MC-ICP-MS. Geostand Geoanal Res, 38: 159–176
- Nowell G M, Kempton P D, Noble S R, Fitton J G, Saunders A D, Mahoney J J, Taylor R N. 1998. High precision Hf isotope measurements of MORB and OIB by thermal ionization mass spectrometry: Insight into the depleted mantle. Chem Geol, 149: 211–233
- Peng P, Wang X P, Windley B F, Guo J H, Zhai M G, Li Y. 2014.

- Spatial distribution of ~1950–1800 Ma metamorphic events in the North China Craton: Implications for tectonic subdivision of the craton. *Lithos*, 202–203: 250–266
- Santosh M, Wilde S A, Li J H. 2007. Timing of Paleoproterozoic ultrahigh-temperature metamorphism in the North China Craton: Evidence from SHRIMP U-Pb zircon geochronology. *Precambrian Res*, 159: 178–196
- Santosh M, Wan Y S, Liu D Y, Dong C Y, Li J H. 2009. Anatomy of Zircons from an ultrahot orogen: The amalgamation of the North China Craton within the Supercontinent Columbia. *J Geol*, 117: 429–443
- Thirlwall M F, Walder A J. 1995. *In situ* hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry. *Chem Geol*, 122: 241–247
- Thirlwall M F, Anczkiewicz R. 2004. Multidynamic isotope ratio analysis using MC-ICP-MS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios. *Int J Mass Spectrom*, 235: 59–81
- Tomkins H S, Powell R, Ellis D J. 2007. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *J Metamorph Geol*, 25: 703–713
- Vry J K, Baker J A. 2006. LA-MC-ICPMS Pb-Pb dating of rutile from slowly cooled granulites: Confirmation of the high closure temperature for Pb diffusion in rutile. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 1807–1820
- Wan Y S, Song B, Liu D Y, Wilde S A, Wu J S, Shi Y R, Yin X Y, Zhou H Y. 2006. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of Palaeoproterozoic metasedimentary rocks in the North China Craton: Evidence for a major Late Palaeoproterozoic tectonothermal event. *Precambrian Res*, 149: 249–271
- Wan Y S, Liu D Y, Dong C Y, Xu Z Y, Wang Z J, Wilde S A, Liu Z H, Yang Z S, Zhou H Y. 2009. The Precambrian Khondalite Belt in the Daqingshan area, North China Craton: Evidence for multiple metamorphic events in the Palaeoproterozoic era. *Geol Soc Spec Publ*, 323: 73–97
- Watson E B, Wark D A, Thomas J B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib Mineral Petrol*, 151: 413–433
- Wu F Y, Yang Y H, Xie L W, Yang J H, Xu P. 2006. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology. *Chem Geol*, 234: 105–126
- Xia X P, Sun M, Zhao G C, Luo Y. 2006. LA-ICP-MS U-Pb geochronology of detrital zircons from the Jining Complex, North China Craton and its tectonic significance. *Precambrian Res*, 144: 199–212
- Xia X P, Sun M, Zhao G C, Wu F Y, Xu P, Zhang J, He Y H. 2008. Paleoproterozoic crustal growth in the Western Block of the North China Craton: Evidence from detrital zircon Hf and whole rock Sr-Nd isotopic compositions of the Khondalites from the Jining Complex. *Am J Sci*, 308: 304–327
- Yang Q Y, Santosh M, Tsunogae T. 2014. Ultrahigh-temperature metamorphism under isobaric heating: New evidence from the North China Craton. *J Asian Earth Sci*, 95: 2–16
- Yang Y H, Zhang H F, Chu Z Y, Xie L W, Wu F Y. 2010. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr, and Sm-Nd isotope systems using Multi-Collector ICP-MS and TIMS. *Int J Mass Spectrom*, 290: 120–126
- Yin C Q, Zhao G C, Sun M, Xia X P, Wei C J, Zhou X W, Leung W. 2009. LA-ICP-MS U-Pb zircon ages of the Qianlishan Complex: Constrains on the evolution of the Khondalite Belt in the Western Block of the North China Craton. *Precambrian Res*, 174: 78–94
- Yin C Q, Zhao G C, Guo J H, Sun M, Xia X P, Zhou X W, Liu C H. 2011. U-Pb and Hf isotopic study of zircons of the Helanshan Complex: Constrains on the evolution of the Khondalite Belt in the Western Block of the North China Craton. *Lithos*, 122: 25–38
- Yuan H L, Gao S, Dai M N, Zong C L, Günther D, Fontaine G H, Liu X M, Diwu C R. 2008. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS. *Chem Geol*, 247: 100–118
- Zack T, Kronz A, Foley S F, Rivers T. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chem Geol*, 184: 97–122
- Zack T, Moraes R, Kronz A. 2004a. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contrib Mineral Petrol*, 148: 471–488
- Zack T, von Eynatten H, Kronz A. 2004b. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sediment Geol*, 171: 37–58
- Zhao G C, Wilde S A, Cawood P A, Lu L Z. 1999. Tectonothermal history of the basement rocks in the western zone of the North China Craton and its tectonic implications. *Tectonophysics*, 310: 37–53
- Zhao G C, Sun M, Wilde S A, Li S Z. 2005. Late Archean to Paleoproterozoic evolution of the North China Craton: Key issues revisited. *Precambrian Res*, 136: 177–202
- Zhao G C, Wilde S A, Guo J H, Cawood P A, Sun M, Li X P. 2010. Single zircon grains record two Paleoproterozoic collisional events in the North China Craton. *Precambrian Res*, 177: 266–276
- Zhao G C, Cawood P A, Li S Z, Wilde S A, Sun M, Zhang J, He Y H, Yin C Q. 2012. Amalgamation of the North China Craton: Key issues and discussion. *Precambrian Res*, 222–223: 55–76